

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP 90070407.5
Your Ref.: FA150521EP

PUBLICATION NUMBER : 57100142
PUBLICATION DATE : 22-06-82

APPLICATION DATE : 15-12-80
APPLICATION NUMBER : 55175788

APPLICANT : SHOWA GOMME KK;

INVENTOR : FUNO YOSHIYUKI;

INT.CL. : C08J 9/26 C08J 9/26 // B01D 13/04

TITLE : PREPARATION OF MICROPOROUS FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To mold continuously uniform film having high mechanical strength and a high porosity, by molding a blend of polyolefin resin with a specific polyalkylene oxide and fine powder as matters to be extracted, and water- insoluble fine powder, followed by extracting the molded film.

CONSTITUTION: A composition obtained by blending 15~60vol% polyolefin resin, 3~40vol% polyalkylene oxide having a molecular weight of $\geq 4,000$, a ratio of (the melt viscosity of its molding temperature)/(the melt viscosity of the resin) of < 3 and 20~80wt% fine powder as matters to be extracted, 0.5~10wt% water-insoluble fine powder, is molded into a film by melt extrusion, only the polyalkylene oxide and the fine powder added as the matters to be extracted are extracted with a solvent, e.g., water, and removed. Pentaerythritol having an average particle diameter of $\leq 10\mu$ is preferable as the matter of the fine powder to be extracted, and fine powder of hydrous silicic acid, etc. is preferable as the water-insoluble fine powder.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—100142

⑤ Int. Cl.³
C 08 J 9/26

識別記号
1 0 2
C E S

庁内整理番号
7365—4F
7365—4F
6949—4D

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月22日
発明の数 1
審査請求 未請求

// B 01 D 13/04

(全 5 頁)

⑭ 微多孔性膜の製法

⑯ 特 願 昭55—175788
⑰ 出 願 昭55(1980)12月15日
⑱ 発 明 者 吉原拓二
松戸市上本郷2266
⑲ 発 明 者 河西明男
柏市中新宿2—15—12
⑳ 発 明 者 小田切和雄
横浜市旭区東希望ヶ丘202
㉑ 発 明 者 市原祥次
四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂研究所内

㉒ 発 明 者 服部一秀
四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂研究所内
㉓ 発 明 者 布能義之
四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂研究所内
㉔ 出 願 人 三菱油化株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号
㉕ 出 願 人 昭和ゴム株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番13
号
㉖ 代 理 人 弁理士 大野善夫

明 細 書

1. 発明の名称 微多孔性膜の製法

2. 特許請求の範囲

- 1) (1) ポリオレフィン樹脂(A) 15～60 容量%, ポリアルキレンオキサイド(B) 3～40 容量%, 微粉体(C) 20～80 容量% 及び水に不溶な微粉体(D) 0.5～10 容量% の混合物からなること、
(2) 上記ポリアルキレンオキサイド(B)の平均分子量が4000以上で、その成形温度における溶解粘度 η_B が上記樹脂(A)の溶解粘度 η_A に対し、 $\eta_B/\eta_A < 8$ の範囲にあること、
上記(1)及び(2)の条件を満たす組成物を溶解押出して膜状に成形し、該膜状物から(A)の非溶媒で、(B)又は(C)の溶媒(D)により(B)及び(C)を抽出することを特徴とする微多孔性膜の製法。
2) 微粉体(C)がベンタエリスリトールである特許請求の範囲第1項記載の製法。

- 3) 水に不溶な微粉体(D)が微粉含水ケイ酸である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製法。
4) 溶媒(D)が水である特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン樹脂からなる微多孔性膜の製法に関するものである。

ポリオレフィン樹脂は耐水性、耐薬品性に優れ、加工が容易なことから、フィルター、バッテリーセパレーター等として有用な材料である。従来、微多孔性膜の製法として、基材となる樹脂に被抽出物質、充填材等を混合し、成形後該物質を抽出する方法は、均質な微多孔が得られ、かつ製造に特殊な装置がいらないことから、様々な検討がなされてきた。しかしながら、この方法で空孔度の高い微多孔性膜を得ようとするとき、溶解成形時に高含有フィルター組成物となるから、延展性がなくもろいため、工業的に連続成形することが困難であった。また、熱板プレス法などを用いても機械的

は平均分子量1万～15万のポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等があり、これらの混合物であつてもよい。

本発明において、微粉体(C)は、通常水又は親水性溶媒で抽出可能な物質であつて、成形膜に多孔性を賦与するに必要な被抽出物質の主たる成分として添加される。ここで被抽出物質をポリアルキレンオキサイド(B)のみにすることは、分散状態から好ましくなく、ポリアルキレンオキサイド(B)と微粉体(C)を併用して用いることが、すぐれた微多孔膜を得るために重要である。このため微粉体(C)は前記(1)の混合物に対して20～80容量%、好ましくは30～65容量%混合される。20%未満では空孔を十分にあけることができず、また、80%を越えると延展性が悪くなる。

微粉体(C)は、平均粒径10 μ 以下、好ましくは1 μ 以下の微細な粒子状固体で、分散性がよく不活性であることが望まれる。さらに、その良溶媒により容易に抽出されるものでなければならぬ。

微粉体(C)としては、例えばペンタエリスリトール、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウム等があり、これらの2種以上の混合物であつてもよい。微粉体(C)はペンタエリスリトールを微粉体中に40容量%以上含むものが好ましい。

本発明において、水に不溶な微粉体(D)は、前記(1)の混合物中に0.5～10容量%、好ましくは1～7.5容量%混合される。0.5%未満では得られる微多孔性膜の表面が少なくなり電気抵抗が大きくなるなど、特にフィルターとして好ましい性能のものができにくい。10%を越えると膜の強度が小さくなり好ましくない。

微粉体(D)は、好ましくはポリオレフィン樹脂(A)に対して容積比が1/20～1/6の範囲で混合される。

本発明において水に不溶な微粉体(D)は、微多孔膜の表面の孔を均質に数多くあけるのに役立つほか、混練時にポリアルキレンオキサイド(B)の混練性を向上させる作用がある。すなわち、ポリアルキレンオキサライドの混練時に、ポリアル

また、成形した膜状物は、抽出前にはファイラが多くて柔軟性に乏しく、いわゆるバリバリの状態で曲げ操作が難しいので、ロール等の曲げ操作の前にライン中で予め一部抽出処理を行なつたのち、再抽出に供するのが好ましい。

本発明に用いられる組成物の基本成分は、上述のポリオレフィン樹脂(A)、ポリアルキレンオキサイド(B)、微粉体(C)及び水に不溶な微粉体(D)の四者からなるが、もちろん安定剤、滑剤、着色剤等の助剤を本発明の効果を著しく阻害しない範囲で添加することは何ら差し支えない。

次に本発明における微多孔膜の製法について述べる。上述したポリオレフィン樹脂(A)15～60容量%、ポリアルキレンオキサイド(B)3～40容量%、水又は親水性溶媒で抽出可能な微粉体(C)20～80容量%、水に不溶な微粉体(D)0.5～10容量%からなる組成物を、混練ロール、パンパリーミキサー、押出機、ニーダー等の通常の混練装置を用いて、ポリオレフィン樹脂(A)の融点より高く、ポリアルキレンオキサイド(B)が変性せず、微粉体(C)、

キレンオキサライドの粘度を向上させて、その過度の流れを防止するので好ましく、また、本発明では前記(A)、(B)、(C)と共に混合するだけでよいので、連続プロセスの遂行上有利である。

水に不溶な微粉体(D)としては、微粉のケイ酸、微粉アルミナ、ゼオライト、マイカ、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カオリンクレーなどが用いられ、これらの2種以上の混合物であつてもよい。さらに微多孔性膜に水濡れ性が要求されるバッテリーセパレーター、電解隔膜等の用途に対し水に不溶な微粉体(D)として特に微粉ケイ酸であつて、通常5～9重量%の水分を含む微粉含水ケイ酸がその表面の親水性の高いことから有効である。

本発明に用いられる抽出溶媒(E)としては、本発明の趣旨にのつとつて、ポリアルキレンオキサイド(B)や微粉体(C)、(D)に対応して選ばれるべきで、普通水が用いられるが、(B)、(C)の抽出を促進するために、酸、アルカリ、界面活性剤、アルコール等を用いてもよい。

(D)が変性及び溶解しない温度で均一に混合する。

得られた混練物は溶解成形法により成形されるが、例えば均一な厚みの薄い膜状体加工するには、溶解押出法又は溶解押出圧延法が適している。さらに好ましくはTダイ等から押出された後、樹脂の融点より5～20℃低い温度に加熱されたロール、前者ではキヤスティングロール、後者では圧延ロールにて加工することにより、均一で薄く強度の向上した成形品が得られる。例えば金属ロール2本（混練ロール）をスチーム加熱し、140～150℃の温度で、まず高密度ポリエチレン(A)（ペレット、粉末）を溶かし、次にポリエチレンオキサイド(B)、微粉体(C)及び微粉含水ケイ酸(D)を一定配合比にドライブレンドしたものを(A)が溶けた中に供給し混練する。この場合ロール温度が140℃未満では(A)と(B)の混練性が悪いので好ましくない。また、一般にロール温度が樹脂の融点より20℃以上低い温度では、ロールとの密着が悪くなり膜状体の表面外観が損われる。またロール温度が樹脂の融点より5℃低い温度より高い場合は、膜状体

のロールからの剝離が悪くなる。また溶解押出圧延法の場合、圧延ロールによる厚み変形比が60%以下であることが好ましい。厚み変形比が60%より大きい時は、延伸により強度はかなり向上するが、表面の孔がつぶされ透水量等が悪化するので好ましくない。同様の理由から表面速度に差のある、いわゆるフリクション比のあるカレンダー成形は、各ロールでの剪断力が大きくなり表面の孔がふさがれるので好ましくない。

こうして得られた成形膜状体を該ポリオレフィン樹脂(A)の結晶化温度より低い温度で、好ましくはポリアルキレンオキサイド(B)の融点より高い温度で、樹脂(A)、微粉体(C)の非溶解でポリアルキレンオキサイド(B)又は微粉体(C)の良溶解(D)中で抽出すると、均一な微多孔性膜が得られる。

次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。

なお、実施例（表1）において諸物性値は次の測定方法によつた。

厚み変形比(%)

$$\frac{\text{製品厚み} - \text{ロールクリアランス}}{\text{製品厚み}} \times 100$$

空孔度(%)

$$\frac{\text{空孔容積}}{\text{多孔体容積}} \times 100$$

空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量

透気度 (cc / 100 cm²・枚)

JIS - P - 8117 に従つて測定。

引張強度 (Kg/cm²)、伸度(%)

JIS - C - 2313 に従つて測定。

電気抵抗 (Ω・100 cm²/枚)

JIS - C - 2313 に従つて測定。

実施例1

高密度ポリエチレン J x 20 (三菱油化製、MI 5.5、密度 0.963) 35 vol % を 150℃ においてミキシングロールにて溶解し、これにポリエチレンオキサイド PEO - 1 (製鉄化学製、分子量 10 万～15 万) 12 vol %、ペンタエリスリトール (三菱瓦斯化学製) 50 vol %、微粉含水ケイ酸ニップシール VN - 3 (日本シリカ工業製、粒子径

約 16 μm) 3 vol % を添加し、均一に混練後ペレット化した。これを巾 500mm の Tダイをつけた 40 mmφ 押出機より樹脂温度約 160℃ にて押出し、Tダイ出口近くに設置した 150 mmφ の 2 本の圧延ロール間に通して、ロール温度約 110℃ にて成形した。この成形膜状体を熱水浴中に浸漬し、1 昼夜抽出をおこなつた後、乾燥したところ、表 1 に示すような物性値をもつすぐれた微多孔膜を得た。

実施例 2～12、比較例 1～4

実施例 1 に準ずる方法により製膜し、諸物性値を測定、これを表 1 にまとめた。

	組 成								成 形 法		平均 厚み (%)	空 孔 率 (%)	透 氣 率 cc/100 cm ² ・分	引張強さ		電阻抵抗値 Ω・100cm ² /枚	加工性 ○ 良好 △ やや不良 × 不可	
	ポリオレフィン (A)		ポリオレフィンオキサイド (B)		微粉体 (C)		微粉体 (D)		厚み 比	厚み 比								
	種 類	重量 割合 (%)	種 類	重量 割合 (%)	種 類	重量 割合 (%)	種 類	重量 割合 (%)										
実施例1	HDPE (MI5.5)	35	PEO-1	12	ベンゼン系 シリカ	50	ニオブシール VN-3	3	2.3	TPI/ロール 圧延	7	0.235	62	15	51	42	0.0021	○
比較例1	HDPE (MI0.1)	"	"	"	"	"	"	"	1.3×10 ²	熱板プレス	-	0.235	59	15	33	20	0.0053	(延展性不良)
実施例2	HDPE (MI5.5)	"	PEO-1/PEOφ4000	5/8	"	"	"	"	1.5×10 ⁻¹	TPI/ロール 圧延	17	0.180	62	10	40	32	0.0015	○
実施例3	"	"	PEO-1/PEOφ20000	3/4	"	"	"	"	1.0	"	23	0.195	"	12	53	37	0.0018	○
実施例4	"	"	PEO φ4000	12	"	"	"	"	8×10 ⁻³	"	17	0.260	"	9	29	21	0.0011	△
比較例2	"	"	PEO φ400	"	"	"	"	"	10 ⁻³	熱板プレス	-	0.345	"	5	15	5	0.0096	(延展性悪く (B)が分離)
比較例3	"	"	PEO-15	"	"	"	"	"	10 ²	TPI/ロール 圧延	13	0.480	"	40	53	41	0.0265	△ (延展性不良)
実施例5	HDPE (MI 20)	"	PEO-1/PEOφ20000	5/8	"	"	"	"	1.0	TPI	-	0.235	62	14	35	30	0.0025	○
比較例4	"	"	PEO-15	12	"	"	"	"	1.5×10 ²	"	-	0.580	61	75	31	17	0.0172	△~×
実施例6	HDPE (MI5.5)	"	PEO-1	"	"	"	"	"	2.3	TPI/ロール 圧延	50	0.200	61	150	76	45	0.0047	○
実施例7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	75	0.205	59	2400	92	45	0.0135	○
実施例8	"	"	"	5	"	57	"	"	"	"	7	0.215	58	488	45	38	0.0115	△
実施例9	"	20	"	12	"	65	"	"	"	"	9	0.220	74	9	11	5	0.0814	△
実施例10	"	55	"	"	"	30	"	"	"	"	"	0.220	35	3600<	122	93	0.0527	○
実施例11	"	35	"	"	ベンゼン系 シリカ	25	"	"	"	TPI	-	0.485	59	6	40	42	0.0028	○
実施例12	"	"	"	"	ベンゼン系 シリカ	25	"	"	"	"	-	0.370	58	18	36	49	0.0034	○

(注) HDPE : 高密度ポリエチレン

PEO : ポリエチレンオキサイド

 ϕ : 平均分子量

PEO-15 : 分子量300万~400万のポリエチレンオキサイド

MI : メルトインデックス

特許出願人 三菱油化株式会社 (ほか1名)

代理人 弁理士 大野 善夫

